

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-071636

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
B29C 39/12
C08G 59/68
G03F 7/029
// B29K101:10

(21)Application number : 07-254521

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1995

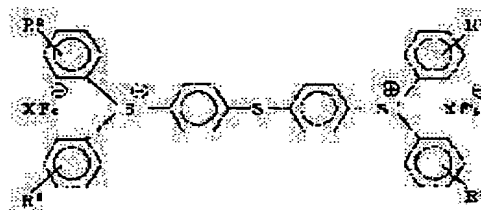
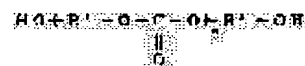
(72)Inventor : FUKUSHIMA HIROSHI
MIZOBUCHI TSUKASA
OKADA KOSEI

(54) COMPOSITION CURABLE WITH ACTIVE ENERGY RAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which is curable with active energy rays, giving a plastic molded product of low polymerization shrinkage, high modules of elasticity, excellent shock resistance and elongation by casting photopolymerization by using a diol having carbonate bonds in the main chain in combination.

SOLUTION: This composition comprises (A) 30-80 pts.wt. of a compound bearing one or more epoxy groups in its molecule, (B) 20-7 pts.wt. of a carbonate diol of formula I (R1 is a 2-30C hydrocarbon; n is 1-50), (C) 0.05-10 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component A and the component B, of a catalyst sensitive to active energy rays of formula II (R2 is H, methyl, ethyl, -OCH2CH2OH; X is antimony, phosphorus; F is fluorine), preferably (D) 0.1-5 pts.wt. per 100 pts.wt. of the components A and B, of an inorganic filler. It is preferred that 3, 4-epoxycyclohexylmethyl 3, 4-epoxycyclohexylcarboxylate is used as a component A, while titanium oxide is as a component D.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71636

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N J R		C 0 8 G 59/40	N J R
B 2 9 C 39/12		7726-4F	B 2 9 C 39/12	
C 0 8 G 59/68	N K L		C 0 8 G 59/68	N K L
G 0 3 F 7/029			G 0 3 F 7/029	
// B 2 9 K 101:10				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-254521

(22) 出願日 平成7年(1995)9月7日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 福島 洋

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 溝淵 司

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 岡田 孝生

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物

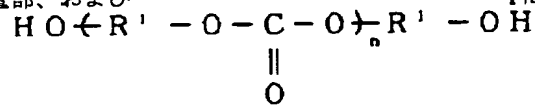
(57) 【要約】

【課題】 低重合収縮、高弾性率で、かつ衝撃強さおよび伸度に優れたプラスチック成形品を与え得る注型重合用活性エネルギー線硬化性組成物の提供。

【解決手段】 (A) 分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物30～80重量部、(B) 特定構造のカーボネートジオール20～70重量部、および(C) 特定構造の活性エネルギー線感応触媒0.05～10重量部((A)成分と(B)成分との合計100重量部に対して)配合する。

【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】 (A) 分子内に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物 30～80 重量部、
 (B) 下記一般式 (I) で示されるカーボネートジオール 20～70 重量部、および



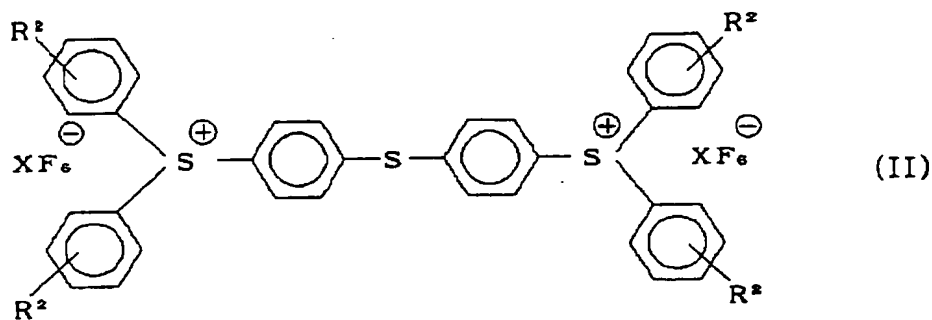
(C) 下記一般式 (II) で示される活性エネルギー線感応触媒 0.05～10 重量部 ((A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して)、からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【化 1】

(I)

(式中、 R^1 は、炭素数 2～30 の直鎖型、分岐型、脂環型または芳香型の炭化水素基 (その中に酸素、硫黄、窒素を含むものであってもよい) から選ばれる少なくとも 1 種であり、同一でも異なってもよい。 n は 1～50 の整数を示す。)

【化 2】



(式中、 R^2 は、水素、メチル基、エチル基、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ から選ばれる少なくとも 1 種であり、同一でも異なってもよい。 X はアンチモンまたはリンを示し、 F はフッ素元素を示す。)

【請求項 2】 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して、(D) 無機フィラーが 0.1～5 重量部配合されてなることを特徴とする請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物に関し、より詳しくは注型光重合により、容易に硬化してプラスチック成形品を得ることができる活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からプラスチック成形品を製造する方法としては、熱可塑性ポリマーを射出成形する方法が一般的に知られている。この方法においては、一定の形状の成形品を生産性良く、大量に製造する方法として好

ましいが、少量多品種の物品を成形する場合には、その金属金型が高価であることから、注型方法により液状樹脂をシリコン型に流し込んで硬化させるプラスチック成形品の製造方法が利用されている。これら液状樹脂としては、主剤と硬化剤とからなる熱硬化性ウレタン樹脂やエポキシ樹脂が主に用いられてきた。

【0003】 これら従来の 2 液型液状樹脂は、一般的に高粘度であり注型時に真空注型法などの特殊な装置を必要とし、さらに使用可能時間が短いため、作業は迅速に行う必要があるなど問題点も多い。さらに、その硬化時間は 30 分～数時間必要であり、生産性に劣るばかりでなく多くの型を必要とするという問題点があった。

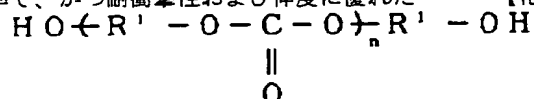
【0004】 これらの問題点を解決する方法として、透明な RTV シリコンゴム (注入成形用シリコンゴム) を型として用い、紫外線硬化型液状樹脂を型に注入

して硬化させる方法が提案されている（特開平 3-114711 号公報、特願平 5-275823 号公報等）。

【0005】 活性エネルギー線による重合は、主にビニル基のラジカル重合によるものと、エポキシ基のカチオン開環重合によるものが挙げられる。前者のラジカル重合により硬化する組成物を得る際には、その原料であるモノマーやオリゴマーは、多種多様なものがあるため、それらの配合により成形したポリマーの物性を制御することができるが、この系では重合体積収縮率が 5～15%と大きいので、精密な精度を要求される成形物を得ることは困難である。これに対し、後者のエポキシ基のカチオン重合系の組成物は、重合体積収縮率が 3%未満にすることができるため、得られる成形物の精度の問題は解決される。しかしながら、エポキシ系硬化物は、高い弾性率を有しているものの、耐衝撃性および伸度に劣るという欠点を有している。

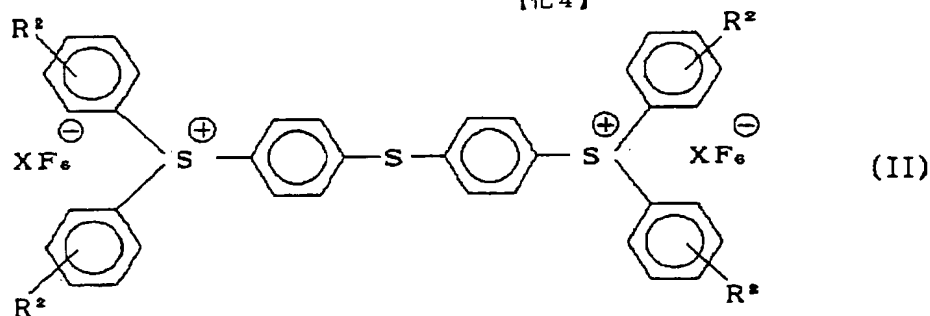
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、低重合収縮、高弾性率で、かつ耐衝撃性および伸度に優れた



(式中、 R^1 は、炭素数 2～30 の直鎖型、分岐型、脂環型または芳香型の炭化水素基（その中に酸素、硫黄、窒素を含むものであってもよい）から選ばれる少なくとも 1 種であり、同一でも異なってもよい。 n は 1～50 の整数を示す。)

【0010】



(式中、 R^2 は、水素、メチル基、エチル基、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ から選ばれる少なくとも 1 種であり、同一でも異なってもよい。 X はアンチモンまたはリンを示し、 F はフッ素元素を示す。)

【0011】

プラスチック成形品を与え得る注型光重合用硬化性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、エポキシ基含有モノマーの光カチオン重合において、主鎖にカーボネート結合を有するジオールを併用することにより、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、(A) 分子内に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物 30～80 重量部、

(B) 下記一般式 (I) で示されるカーボネードジオール 20～70 重量部、および (C) 下記一般式 (II) で示される活性エネルギー線感応触媒、0.05～1.0 重量部（(A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して）、からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物にある。

【0009】

【化 3】

(I)

組成物（以下、硬化性組成物という。）の（A）成分である分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物は、成形したプラスチック成形品の物性、すなわち、曲げ弾性率、衝撃強さ、伸度等の物性を向上させる成分であり、所望するポリマーの物性に応じて1種または2種以上を組み合わせるのが好ましい。

【0012】（A）成分の具体例としては、1，2-エポキシ-2-ブチル-3-フェノキシプロパン、1，2-エポキシ-3-メチル-3-フェノキシプロパン、1，3-ビス（2，3-エポキシプロピロキシ）ベンゼン、1，2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、1-
[N，N-ビス（2，3-エポキシプロピル）アミノ]-4-（2，3-エポキシプロピロキシ）ベンゼン、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルのトリグリシジルエーテル、テトラフェニレンエタンのポリグリシジルエーテル、ビスレゾルシノールFのテトラグリシジルエーテル、フェノールホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、オルトクレゾールホルムアルデヒドノボラックのポリ
グリシジルエーテル、ポリヒドロキシフェニルのポリ
グリシジルエーテルなどの芳香族エポキシ化合物；ブチル
グリシジルエーテル、1-アリルオキシ-2，3-エポ
キシプロパン、1，4-ブタンジオールジグリシジルエ
ーテル、グリセロールのトリグリシジルエーテル、プロ
ピレングリコールのジグリシジルエーテル、トリメチロ
ールプロパンのトリグリシジルエーテル、リノレイン酸
ダイマーのジグリシジルエステルなどの脂肪族エポキシ
化合物；パラ-（2，3-エポキシシクロペンチル）-
フェニルグリシジルエーテル、2-（2，3-エポキシ
シクロペンチル）フェニルグリシジルエーテル、エポキ
シジシクロペンチルフェニルグリシジルエーテル、ビス
（2，3-エポキシシクロペンチル）エーテル、ビス
（2，3-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチ
ル）アジペート、3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレ
ート、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチ
ル-3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカル
ボキシレート、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビ
ニルシクロヘキセンジオキサイドなどの脂環族エポキシ
化合物等が挙げられる。

【0013】上記した化合物の中でも、脂環族エポキシ化合物はカチオン重合性が高いために、本発明に用いるエポキシ化合物として好ましく、特に3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの使用が最も好ましい。

【0014】（A）成分の量は、（A）成分と（B）成分の合計100重量部中、30～80重量部であり、好ましくは40～75重量部である。（A）成分の量が30重量部未満では、十分な弾性率が得られず、また、80重量部を越えると十分な耐衝撃性および伸度が得られ

なくなる。

【0015】本発明の（B）成分である上記一般式

（I）で示されるカーボネートジオールは、硬化物の耐衝撃性および伸度を向上させるためのものであり、炭素数2～30の直鎖型、分岐型、脂環型または芳香型（その中に酸素、硫黄、窒素を含むものであってもよい）のアルキルジオールとホスゲンまたはジメチルカーボネートとの反応により合成される。

【0016】カーボネートジオールを合成するのに使用されるアルキルジオールの具体例としては、1，6-ヘキサジオール、1，4-ブタンジオール、1，3-プロパンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどの脂肪族ジオール；4，4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-1，2-エタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-1，1-エタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-1，1-ブタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-1，1-イソブタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-プロパン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-ブタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-ペンタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-（4-メチルペンタン）、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-ヘキサン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-4，4-ヘブタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-ノナン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-2，2-ノナン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-フェニルメチルメタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-ジフェニルメタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-1，1-シクロペンタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル-1，1-シクロヘキサン、4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォキサイド、4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジクロロフェニル-2，2-プロパン、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-5，5'-テトラクロロジフェニル-2，2-プロパン、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-5，5'-テトラクロロジフェニル-1，1-シクロヘキサン、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-5，5'-テトラブロムジフェニル-2，2-プロパンなどの芳香族ジオール；およびこれらフェノール性水酸基にエチレンオキサイド、またはプロピレンオキサイド2～10モル付加物などが挙げられ、これらの1種または2種以上を併用できる。

【0017】上記アルキルジオールと、ホスゲンまたはジメチルカーボネートとの反応は、公知の方法、すなわち、ホスゲン法またはエステル交換法で行われる。

【0018】上記一般式(I)で示されるカーボネートジオールは、上記の反応により得られる分子量が200~10000のオリゴマーまたはポリマーである。本発明においては、分子量が500~2000のものの使用が特に好ましい。これらのカーボネートジオールは1種でまたは2種以上を併用して用いてもよい。

【0019】(B)成分の量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部中、20~70重量部であり、好ましくは25~60重量部である。(B)成分の量が、20重量部未満では十分な耐衝撃性および伸度が得られず、また、70重量部を越えると、弾性率の低下が大きくなる。

【0020】本発明の(C)成分である上記一般式(I)で示される活性エネルギー線感応触媒の具体例としては、4,4'-ビス[ジフェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス[ジフェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロフオスフェート、4,4'-ビス[ジ(βヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス[ジ(βヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロフオスフェート、4,4'-ビス[ジ(2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス[ジ(2-ヒドロキシプロピルオキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロフオスフェートなどが挙げられる。これらの中でも、4,4'-ビス[ジ(βヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネートがより好ましい。これらの触媒は、1種でまたは2種以上併用して用いてもよい。

【0021】(C)成分の量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.05~10重量部であり、好ましくは0.5~5重量部である。(C)成分の量が0.05重量部未満では十分な硬化性が得られず、また、10重量部を越えると硬化物の耐衝撃性および伸度が低下するようになる。

【0022】本発明の硬化性組成物は、上記の(A)成分と(C)成分を必須成分とするものであるが、必要に応じて、(D)成分として無機フィラーを配合することができる。本発明における無機フィラーは、成形したプラスチック成形品の外観を、ABS樹脂、ポリプロピレンなどの射出成形品の外観に近ずけるために添加されるものである。

【0023】無機フィラー(D)としては、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ケイ素などが挙げられる。形状としては、球状のものと針状のものがある。球状のものの場合、粒径が0.01~0.3μmのものが好まし

い。針状のものの場合、繊維長1~20μm、繊維径0.05~0.2μmのものが好ましい。これらの無機フィラーは、そのまま使用されるが、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤でコーティングされたものの使用がより好ましい。

【0024】(D)成分の量は、(A)~(C)成分の合計100重量部に対して、0.1~5重量部の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは0.5~3重量部である。(D)成分の量が0.1重量部未満では十分な隠ぺい性が得られず、5重量部を越えた場合、硬化不良となる傾向を示すようになる。

【0025】また、本発明硬化性組成物には、必要に応じて、分子内に少なくとも1個のアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、またはアリル基などのラジカル重合性二重結合を有する化合物を組成物の粘度を注型に適したものにするため、および製造した成形品の耐熱性、耐摩耗性、機械的強度等を向上させる目的で使用することができる。

【0026】ラジカル重合性二重結合を有する化合物の例として、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレートモノマー；1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス((メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン等のジ(メタ)アクリレートモノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリレートモノマー；トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート等のビニルエーテルモノマー；ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ジアリルフタレート等のアリルモノマーが挙げられる。

【0027】上記化合物の使用量は、(A)~(C)成分の合計量100重量部に対して、1~20重量部範囲

が好ましい。

【0028】また、本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、有機過氧化物、酸触媒、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、有機色素、顔料、沈降防止剤、消泡剤等の添加剤が含まれていてもよい。

【0029】本発明の硬化性組成物を用いてプラスチック成形品を得るに際しては、(A)～(C)または(A)～(D)成分を混合した後、あらかじめ所望の形状のマスタを包埋、硬化後、マスタを取り除いた透明なシリコンゴム型に注入し、太陽、ケミカルランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等の光源により活性エネルギー線を照射する。照射量は、200～400nmの紫外線の積算値で0.1～30J/cm²である。照射する雰囲気は、空気下でもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガス下でもよい。また、照射と加熱を組み合わせてもよい。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。実施例および比較例における「部」は重量部を表す。

【0031】なお、実施例および比較例において使用した略記号は以下の化合物を示す。

ECCE: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート
1, 6HDC-10: 1, 6-ヘキサジオールをカーボネート結合で連結し両末端に水酸基を有する分子量1000のジオール

1, 6HDC-5: 1, 6-ヘキサジオールをカーボネート結合で連結し両末端に水酸基を有する分子量500のジオール

1, 4BDC-20: 1, 4-ブタンジオールをカーボネート結合で連結し両末端に水酸基を有する分子量2000のジオール

ECPE: ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル

VCHDO: ビニルシクロヘキセンジオキサイド

PEG-4: 分子量400のポリエチレンエーテルグリコール

catl: 4, 4'-ビス[ジ(βヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート

TiO₂: 繊維長4～12μm、繊維径0.05～0.15μmの針状酸化チタン

【0032】【実施例1】

(1) シリコン型の作製

幅25mm、長さ100mm、厚さ2mmのアクリル板(三菱レイヨン(株)製、商品名: アクリライト(登録商標) L)を、厚さ2mmのアクリル板で作った開口部70mm×70mm、深さ150mmの箱形の枠に入れ、これにシリコンゴム樹脂液(東芝シリコン(株)製、商品名: TSE3032)を注入し、室温で15時間放置硬化させた後、カッターナイフで透明なシリコンゴムを切り、アクリル板を取り出して、注型用型を作製した。

【0033】(2) 注入組成物の調製

ECCE60部、1, 6HDC-10 40部およびcatl 0.5部を配合し、室温でよく攪拌して注入用組成物を調製した。

【0034】(3) プラスチック成形品の作製

上記注入用組成物を透明シリコン型に注入し、メタルハライドランプによりUV光を照射し、幅25mm、長さ100mm、厚さ2mmの成形板を得た。UV照射量は、20000mJ/cm²で行った。UV照射量の測定は、ORC社製のUV照射量測定器MODEL UV-350を使用した。表1に得られた成形板の物性の評価結果を示す。

【0035】なお、成形板の曲げ弾性率および曲げ伸度の測定は、JIS K 7116に従い、幅25mm、長さ100mm、厚み2mmの試験片を作製し、25℃の環境下において、クロスヘッドスピード2mm/分、スパン長30mmの条件で行った。測定は、5回行い、その平均値を測定値とした。また、ダイNSTATT衝撃強さの測定は、長さ15mm、幅10mm、厚み2mmの試験片を作製し、25℃の環境下において、容量: 0～10kg・cm、打撃速度: 2.2m/秒、打撃点: ハンマーの回転軸心より250mm、の条件で行った。測定は、30回行い、その平均値を測定値とした。

【0036】【実施例2～7】注入用組成物を表1に示すように変更して用いた以外は、実施例1と同様な操作を繰り返してプラスチック成形板を作製し、実施例1と同様にして物性を評価した。表1に物性の評価結果を示す。

【0037】【比較例1～6】注入用組成物を表1に示すように変更して用いた以外は、実施例1と同様な操作を繰り返してプラスチック成形板を作製し、実施例1と同様にして物性を評価した。表1に物性の結果を示す。

【0038】

【表1】

	(A) 成分 (部)	(B) 成分 (部)	(C) 成分 (部)	(D) 成分 (部)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	曲げ伸度 (%)	ダイnstッド衝撃強さ (kg・cm/cm ²)	備 考
実施例 1	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Cat1 0.5	なし	155.6	>25	4.1	
実施例 2	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Cat1 0.5	TiO ₂ 1.0	160.5	>25	4.0	外観 ABS樹脂調
実施例 3	ECCC 45	1.6HDC-10 55	Cat1 1.0	なし	100.5	>25	4.6	
実施例 4	ECCC 60	1.6HDC-5 40	Cat1 0.5	なし	183.6	>25	2.7	
実施例 5	ECPE 70	1.4HDC-20 30	Cat1 1.00	なし	185.6	>25	2.6	
実施例 6	VCHDO 60	1.6HDC-10 40	Cat1 1.00	なし	124.8	>25	4.8	
実施例 7	ECCC 70	1.6HDC-10 30	Cat1 1.0	TiO ₂ 2.0	193.4	>25	2.8	外観 ABS樹脂調
比較例 1	ECCC 90	1.6HDC-10 10	Cat1 1.00	なし	287.2	4.3	1.4	
比較例 2	ECCC 20	1.6HDC-10 80	Cat1 1.00	なし	やわらかすぎて測定不可			
比較例 3	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Cat1 0.01	なし	硬化不良のため測定不可			
比較例 4	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Cat1 15.0	なし	142.5	15.0	0.8	
比較例 5	ECCC 60	PEG-4 40	Cat1 1.00	なし	やわらかすぎて測定不可			
比較例 6	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Cat1 1.00	TiO ₂ 10	硬化不良のため測定不可			

【0039】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物によれば、低重合収縮、高弾性率で、かつ衝撃強さおよび伸度に優れたブ

ラスチック成形品を注型光重合により得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 2 月 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】本発明の硬化性組成物は、上記の (A) 成分、(B) 成分、および (C) 成分を必須成分とするものであるが、必要に応じて、(D) 成分として無機フィラーを配合することができる。本発明における無機フィラーは、成形したプラスチック成形品の外観を、ABS 樹脂、ポリプロピレンなどの射出成形品の外観に近ずけるために添加されるものである。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】(D) 成分の量は、(A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して、0.1～5 重量部の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは 0.5～3 重量部である。(D) 成分の量が 0.1 重量部未満では十分な隠ぺい性が得られず、5 重量部を越えた場合、硬化不良となる傾向を示すようになる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】また、本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、分子内に少なくとも 1 個のアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、またはアリル基などのラジカル重合性二重結合を有する化合物を組成物の粘度を注型に適したものにするため、および製造した成形品の耐熱性、耐摩耗性、機械的強度等を向上させる目的で使用する。ことができる。